

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)

PCT

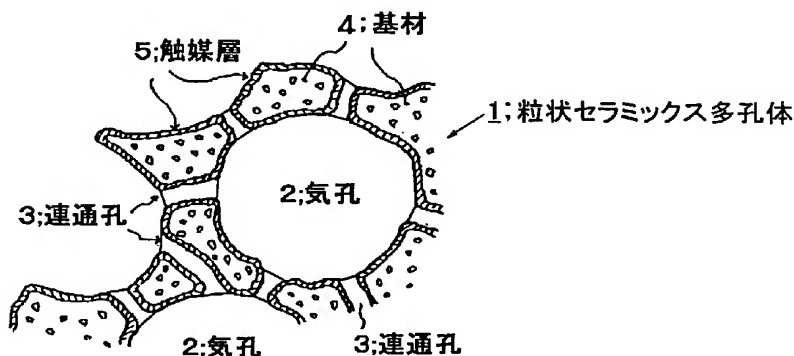
(10) 国際公開番号
WO 03/071106 A1

- (51) 国際特許分類: F01N 3/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01660
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 17 日 (17.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-41485 2002 年 2 月 19 日 (19.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ケミカルオート (KABUSHIKI KAISHA CHEMICAL AUTO) [JP/JP]; 〒334-0061 埼玉県 川口市 新堀 3 0 2 Saitama (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 鯉坂 泰雄 (AJISAKA, Yasuo) [JP/JP]; 〒259-1126 神奈川県 伊勢原市 沼目 1 丁目 1 0 8-1-3 0 1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊井 茂 (KUMAI, Shigeru) [JP/JP]; 〒334-0061 埼玉県 川口市 新堀 3 0 2 株式会社ケミカルオート内 Saitama (JP). 熊
- (74) 代理人: 市之瀬 宮夫 (ICHINOSE, Miyao); 〒102-0083 東京都 千代田区 麹町 3 丁目 1 番 8 号 メイゾン麹町 6 0 4 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: DIESEL EXHAUST GAS PURIFYING FILTER

(54) 発明の名称: ディーゼル排気ガスの浄化フィルタ



- 1...GRANULAR CERAMIC POROUS BODY
2...PORE
3...COMMUNICATION HOLE
4...BASE MATERIAL
5...CATALYST LAYER

(57) Abstract: A purifying filter for diesel exhaust gas discharged from a diesel engine capable of eliminating the clogging thereof due to the accumulation of PM by efficiently collecting PM even when an exhaust gas temperature at a low load is low and eliminating the need of the use of a burner or a heater for removing PM, comprising a granular ceramic porous body having a three-dimensional mesh structure with pores and communication holes artificially formed therein, wherein a part of the pores is exposed to the surface thereof.

[続葉有]



WO 03/071106 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

低負荷時等の排気ガス温度が低い場合でも、PMを効率よく捕集し、堆積によるフィルタの目詰まりがなく、さらにPMを除去するためのバーナやヒータを使用することのないディーゼルエンジンから排出される排気ガスの浄化フィルタを提供する。

ディーゼルエンジンから排出されるディーゼル排気ガスの浄化フィルタであって、当該フィルタは三次元網目構造を有する粒状セラミックス多孔体からなり、その内部に人工的に形成された気孔及び連通孔を有し、かつ、その表面に当該気孔の一部が露出した形状のものであるディーゼル排気ガスの浄化フィルタ。

明 細 書

ディーゼル排気ガスの浄化フィルタ

5 技術分野

本発明は、バス、トラック、船舶及び発電機等のディーゼルエンジンから排出される排気ガス中のパティキュレート（PM）等の固形成分や人体に有害な排気ガスを浄化、低減するディーゼル排気ガスの浄化フィルタに関し、さらに詳しくは、三次元網目構造を有する粒状セラミックス多孔体からなる浄化フィルタに関するものである。

背景技術

バスやトラック等のディーゼルエンジンから排出される排気ガス中には、パティキュレート（Particulate Matter；粒子状物質）や、NO_x（窒素酸化物）等が含まれている。

そして、上記パティキュレート中には、煤（炭素；C）や軽油中の硫黄が酸化されて生成されるサルフェート（Sulfate；硫酸塩）等の不溶性有機成分（Insoluble Organic Fraction）及び未燃HCや潤滑油HC等の可溶性有機成分（SOF；Soluble Organic Fraction）等が含まれている。

これらは、大気中に排出されると、大気汚染や人体に悪影響を与えるので好ましくない。このため、最近ではバスやトラック等のディーゼル車に対して、排気ガス中のPM等を低減・除去する装置を装着することが法令や条例等で義務付けられる方向になりつつある。

従来から、ディーゼルエンジンから排出されるパティキュレート（以下、PMということもある。）を、排気ガスの排気系において捕集するためのディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）として、セラミックス系材料から成形されたハニカムフィルタが知ら

れている。

このハニカムフィルタには、ストレートフロー型とウォールフロー型の2種類がある。

5 前者のストレートフロー型ハニカムフィルタは、基材内に多数のセルが形成されていて、各セル間は薄肉の多孔性隔壁で仕切られた構造からなり、その隔壁の表面には、触媒が担持されているので、セル内を通過する排気ガス中のPM、CO、HC等は、隔壁に接触する間に、低減・除去される仕組みになっている（従来技術1）。

10 後者のウォールフロー型ハニカムフィルタは、基材が多孔質材料からなる多数のセルから構成され、多数のセルの入口と出口が交互に塞がれた構造からなっている。セル入口から流入した排気ガスは、仕切られた多孔質の薄いセル隔壁を通過し、出口へ排出される。

15 そして、PM中の煤成分は隔壁表面や隔壁内部の細孔内に、捕集されるようになっている。このウォールフロー型ハニカムフィルタには、さらに、セル隔壁表面及び隔壁内の細孔に触媒が担持されているものと、このような触媒が担持されていないものの2種類がある（従来技術2）。

20 前者の場合、セル隔壁表面や内部に捕集されたPMは触媒により、酸化除去される。後者の場合は、捕集されたPMはバーナやヒータで燃焼させて除去されるようになっている。

さらに、上記ストレートフロー型とウォールフロー型のハニカムフィルタを排気ガスの流路方向にそれぞれ組み合わせた排気ガス浄化装置が知られている（特許第3012249）。

25 この装置では、ディーゼルエンジンの排気管の上流側には、再生用酸化触媒としてストレートフロー型を用い、下流側にはPM捕集用のウォールフロー型が用いられている。

この装置では、ストレートフロー型ハニカムフィルタ内の再生用酸化触媒により、排気ガス中のNO（一酸化窒素）が酸化されて酸化力の強いNO₂（二酸化窒素）が生成され、下流側のウォール

フロー型ハニカムフィルタで、捕集されたPMをNO₂で酸化してCO₂にしてPMの低減を行っている。

- 5 この技術によれば、フィルタに堆積されたPMが連続的に低減されるので、過剰にPMが堆積してフィルタがPMの捕集を行なえなくなることを防止できる。つまり、連続的にフィルタの再生処理を行なうことができる特徴がある（従来技術3）。

しかしながら、前記従来技術1は、PM中の煤（炭素；C）を酸化しないので、煤はそのまま大気中に排出されるという問題があった。

- 10 さらに、エンジン始動時等における排気ガス温度の低いときに、PMがセルの入口や内壁面にそのまま堆積し、セル細孔を閉鎖し、圧力損失が増大する問題があった。

- 15 前記従来技術2は、セル隔壁表面や内部に触媒が担持されていない場合、セル隔壁面に堆積したPMをバーナやヒータで燃焼させるので、バーナやヒータなどの加熱・燃焼手段が必要である、装置が複雑である、故障が起こりやすい、コスト高である等の欠点があった。

- 20 それに加え、ヒータを使用するのでフィルタに堆積したPMが異常燃焼を引き起こし、フィルター基材の溶損や割れが起こり易い問題があった。

- 25 また、セル隔壁に触媒を担持した場合では、フィルタに堆積したPMが比較的低温で酸化除去されるので、基材の溶損や割れが生じない利点はあるが、その反面、エンジン始動時や低速時及び低負荷運転時など排気ガス温度の低い時にPMの酸化が不十分で、PMがフィルタのセル隔壁表面や内部に堆積しやすい問題があった。

これに加え、排気ガスがセル隔壁の細孔内を通過するときに、目詰まりが起こりやすい、排気ガスの背圧上昇による排気温度の上昇、堆積したPMの異常燃焼、フィルタの溶損等の問題があった。

前記従来技術3では、排気ガスがフィルタのセル隔壁を通過す

る時間が僅であるので、PMを酸化した残りのNO₂がNOに還元されず、そのまま外部に排出される問題があった。

このフィルタは、排気温度が、例えば、250℃以下の低い状態では、NO₂によるPMの酸化が不十分であり、PMがフィルタの隔壁表面に堆積し、目詰りを引き起こす、排気ガスの背圧上昇によってエンジン負担、排気温度の上昇によるPMの異常燃焼、フィルタの溶損、破損等の問題があった。

従って、本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、都市内走行時等の排気ガス温度が低い場合でも、PMを効率よく低減でき、堆積によるフィルタの目詰まりのないディーゼルエンジンから排出される排気ガスの浄化フィルタを提供することにある。

また、本発明はPMを除去するためのバーナやヒータを使用しないでディーゼルエンジンから排出される排気ガス中のPMを効率良く低減できる浄化フィルタを提供することにある。

さらに本発明は、目詰まりによる排気ガス温度の上昇もなく、PMの堆積による異常燃焼やフィルタの溶損が起こりにくい、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中のPMを効率良く低減できる浄化フィルタを提供することにある。

さらにまた、本発明は、高速走行時におけるエンジンの高速回転（高負荷）時でも、フィルタ内に捕集されたPMのブローオフ現象が起こり難く、かつフィルタの再生が行われる排気ガスの浄化フィルタを提供することにある。

25 発明の開示

上記目的を達成するために、請求項1記載の発明の浄化フィルタは、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスの浄化フィルタであって、当該フィルタは、フィルタケース内に三次元網目構造を有する粒状セラミックス多孔体が充填されたものからなることを特徴

とするものである。

また、請求項 2 記載の発明では、前記請求項 1 記載の発明において、前記粒状セラミックス多孔体は、その内部に人工的に形成された多数の気孔及び連通孔を有し、かつ、その表面に前記気孔の一部
5 が露出した形状のものであることを特徴とする。

従って、請求項 1 及び請求項 2 記載の発明によれば、当該フィルタは、三次元網目構造を有し、その内部に人工的に形成された多数の気孔及び連通孔を有した粒状セラミックス多孔体を用いているので、排気ガス中の P M との接触機会が多く P M の捕集や除去が効率よく
10 行われる。

また、粒状セラミックス多孔体の表面には気孔の一部が露出しているので、充填された粒状セラミックス多孔体を通過するときに、排気ガスがこれら粒状セラミックス多孔体の表面に衝突しながら多孔体同士の隙間を流れ、排気ガスの流れに乱れが生じ、排気ガスと
15 多孔体表面との接触機会が増加して P M の吸着・捕集がより促進される。

請求項 3 記載の発明では、前記請求 1 または請求項 2 記載の発明において、前記粒状セラミックス多孔体は、 $100\mu\text{m}$ 乃至 $1000\mu\text{m}$ の気孔径を有することを特徴とするものである。

20 当該粒状セラミックス多孔体は、その内部に人工的に形成された $100\mu\text{m}$ 乃至 $1000\mu\text{m}$ の気孔径を多数有するので、P M が気孔内に容易に流入でき、気孔内の P M は触媒と反応する燃焼の場となる。さらに気孔内では燃焼熱がこもり、連通孔を通じて更なる P M の燃焼が促進される。

25 請求項 4 記載の発明では、前記請求項 1 乃至請求項 3 記載の発明において、前記粒状セラミックス多孔体は、セラミックス原料に球状熱可塑性樹脂を混合し、該球状熱可塑性樹脂で気孔の構成部分を占有させ、人工的に気孔構成部分を形成したことを特徴とするものである。

従って、粒状セラミックス多孔体は所望の気孔径を有する多数の気孔を人工的に任意に形成することができるので、PMの捕集・除去に最適な気孔を有する粒状セラミックス多孔体を充填した浄化フィルタを提供することができる。

- 5 請求項5記載の発明では、前記請求項1乃至請求項4記載の発明のいずれかにおいて、前記粒状セラミックス多孔体は、4.0mm乃至20mmの平均粒径を有することを特徴とするものである。

- 10 フィルタケース内に充填された粒状セラミックス多孔体は、平均粒径が約4.0mm乃至約20mmの範囲であるので、ディーゼルエンジンから排出された排気ガスの流路抵抗による圧力損失が比較的少なく、しかも排気ガスと粒状セラミックス多孔体との接触チャンスを多くすることができる。

- 15 請求項6記載の発明では、前記請求項1乃至請求項5記載の発明のいずれかにおいて、前記粒状セラミックス多孔体は、シリカを主成分として含有したものであることを特徴とするものである。

- 20 請求項6記載の発明によれば、粒状セラミックス多孔体はシリカを主成分として含有しているので、耐熱性が高く、熱膨張係数が少ないので、熱による膨張や収縮が少なく、熱による破壊が比較的少ない、耐久性に優れた浄化フィルターを提供することができる。さらに、シリカを使用しているので触媒担持性が良好である。

請求項7記載の発明では、前記請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の発明において、前記粒状セラミックス多孔体は、少なくとも貴金属触媒を含む触媒が担持されたものであることを特徴とするものである。

- 25 従って、請求項7の発明によれば、粒状セラミックス多孔体の表面、気孔及び連通孔に貴金属触媒が担持されたものであるので、渋滞走行時等の排気ガス温度が、例えば、250℃程度の低い温度でも排気ガスの浄化をおこなうことができる。

請求項8記載の発明では、前記請求項1乃至請求項6のいずれか

に記載の発明において、前記粒状セラミックス多孔体は、少なくとも貴金属触媒及び酸化物触媒を含む触媒が担持されたものであることを特徴とするものである。

5 従って、触媒として貴金属触媒及び酸化物触媒が使用されているので、燃料に含まれる硫黄成分による被毒、すなわち、触媒成分の非活性化、を防止することができると共に触媒の耐久性を高めることができる。

請求項 9 記載の発明では、前記請求項 7 または請求項 8 記載の発明において、前記貴金属触媒は、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、
10 ロジウム (Rh) 及びイリジウム (Ir) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とするものである。

請求項 10 記載の発明では、前記請求項 8 記載の発明において、前記酸化物触媒は、酸化セリウム、酸化プラセオジウム及び酸化サマリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴
15 とするものである。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明のディーゼル排気ガスの浄化フィルタを構成する粒状セラミックス多孔体 1 個を部分的に拡大して示す断面概略図、
20 第 2 図は粒状セラミックス多孔体 1 個を拡大して示す断面概略図、
第 3 図は浄化フィルタケース内に充填した粒状セラミックス多孔体からなる本発明の浄化フィルタの PM 捕集メカニズムを示す概略図、
第 4 図は本発明の浄化フィルタを取り付けた浄化装置を示す断面概略図、第 5 図は本発明の浄化フィルタを取り付けた排気ガス浄化装
25 置の各種計器の測定箇所を示す概略図、第 6 図は都市内走行による排気ガスの温度変化グラフを示す図、第 7 図は都市内走行による排気ガスの温度変化グラフを示す図、第 8 図は 4000 km 走行したフィルタから本発明の粒状セラミックス多孔体を一部取り出して付着した PM を NO₂ の存在下での処理温度における PM 残存量の変

化グラフを示す図、第 9 図は本発明の浄化フィルタを取り付けた排気ガス浄化装置における 60 km/h での排気ガスの温度変化グラフを示す図、第 10 図は本発明の浄化フィルタを取り付けた排気ガス浄化装置における 70 km/h での排気ガスの温度変化グラフを示す図、及び第 11 図は本発明の浄化フィルタを取り付けた排気ガス浄化装置における 80 km/h での排気ガスの温度変化グラフを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明において、「粒状セラミックス多孔体」とは、触媒が担持された粒状セラミックス多孔体をいい、触媒が担持されていない粒状セラミックス多孔体とは区別される。

本発明において、「浄化フィルタ」とは、上記で定義した粒状セラミックス多孔体がフィルタケース内に充填されたものをいう。具体的には、上記浄化フィルタは上記粒状セラミックス多孔体がケースである容器内に充填され、多数の粒状セラミックス多孔体で形成された隙間空間をディーゼルエンジンからの排気ガスが通過し PM の低減を行うことができるものである。

本明細書において、「粒状セラミックス多孔体」という場合は、
20 1 個及び多数の粒状セラミックス多孔体の両方を言い、また、「粒状セラミックス多孔体」の形状は、球形状、楕円形状、三角形状、多角形状、ペレット状、星形状等任意の形状のものが含まれ、こ要するに個々の粒状セラミックス多孔体が上記形状の粒状形として独立して存在していれば足りる。さらに本発明の粒状セラミックス多孔体は
25 上記形状の一種又は複数のものから構成されていてもよい。

第 1 図及び第 2 図に示すように、本発明の粒状セラミックス多孔体は、連通孔を有する三次元網目構造を有する。

第 1 図及び第 2 図において、本発明の粒状セラミックス多孔体 1 は、その内部に人工的に形成された気孔 2 と連通孔 3 を有している。

また、表面にも気孔 2 の一部が露出している。

粒状セラミックス多孔体 1 はセラミックス基材 4 で構成され、気孔 2 と連通孔 3 の表面の一部又は全部には、触媒層 5 が形成されている。

- 5 本発明の粒状セラミックス多孔体は、例えば、特開平 8 - 1 4 1 5 8 9 号公報に記載されたセラミックス多孔体に触媒を担持してつくることができる。

- 10 このようなセラミックス多孔体の製造方法は上記公報に記載されている。上記公報を参照すると、セラミックス多孔体は、セラミックス原料の粉体に球状熱可塑性樹脂を混合し、水と粘結剤（例えばパルプ廃液）を加えて混練機でペースト状に混合し、球状熱可塑性樹脂の構成物の体積部分を占有させた所定の形状に成形した焼成素材とし、乾燥させ、次いで焼成して形成することができる。成形後の乾燥は、80℃～240℃の第 1 段階の乾燥と 240℃～500℃の第 2 段階の乾燥を行うことが好ましく、第 1 段階の乾燥で球状熱可塑性樹脂が焼成素材マトリックスの中で固定され、気孔の骨格が形成される。

- 20 その後第 2 段階の乾燥で焼成素材を 240℃～500℃に加熱する。この段階で球状熱可塑性樹脂が熔融し、分解しながらセラミックス原料粒子の間を流れていき、連通孔が形成される。この工程では、球状熱可塑性樹脂を含むセラミックス原料の一部が熔融し、球状熱可塑性樹脂から空気が供給されて焼結して気孔と連通孔を有する三次元網目構造のセラミックス多孔体が形成される。球状熱可塑性樹脂の大きいサイズのものをを用いると、大きい気孔径を有する気孔のものが得られ、小さいサイズのものをを用いると、小さい気孔径を有する気孔のものが得られる。気孔径のサイズは、用いられる球状熱可塑性樹脂の大小によってコントロールすることができる。

セラミックス原料としては、硅酸質鉱物、例えば硅石、硅酸白土、硅藻土など、アルミナ質鉱物、例えばダイアスポア、ボーキサイト、

熔融アルミナなど、シリカアルミナ質鉱物、例えば粘土鉱物としてのカオリン質である木節粘土、蛙目粘土、あるいはモンモリロナイト質であるベントナイトや、蛭石、シリマナイト鉱物など、更にはマグネシア質鉱物のマグネサイト、ドロマイトなど、石炭質鉱物の石灰石、けい灰石など、クロム質鉱物のクロム鉄鉱、スピネルなど、ジルコニア質鉱物のジルコン、ジルコニアなど、その他の鉱物としてのチタニア質鉱物、炭素質鉱物のグラファイトなどを挙げる事ができる。

球状熱可塑性樹脂としては、融点が80℃～250℃、燃焼点が500℃以上の樹脂が用いられる。このような樹脂としては、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂(6ナイロン、6・6ナイロン、6・12ナイロン)、ポリエチレン、エチレン共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂等の球状物を挙げる事ができる。

本発明の浄化フィルタに用いられる粒状セラミックス多孔体は、上記セラミックス原料中から高温の排気ガス浄化フィルタを得るのに適する材料から適宜選ばれるがこれらのうちでもシリカを主成分として含有するものを用いることが好ましい。このような材料を用いると、触媒担持性が良好で、耐熱性が高く、熱膨張係数が少ないので、熱による膨張や収縮が少なく、熱による破壊が比較的少なく、耐久性に優れた浄化フィルタを得ることができる。

また、本発明の粒状セラミックス多孔体は、上記シリカの他に、アルミナ、コージェライト、チタニア、ジルコニア、シリカ-アルミナ、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニア、チタニア-ジルコニア及びムライト等のセラミックスを主成分として含有するものを用いてもよい。これらの材料を用いることによって、ディーゼルエンジンにおける高温の排気ガスに耐える耐熱性の浄化フィルタを得ることができる。

本発明の粒状セラミックス多孔体には、貴金属触媒、酸化物触媒等の触媒が担持された触媒層が形成されている。

貴金属触媒としては、通常使用されている貴金属、例えば、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir) 等を用いることができる。このような触媒を使用することによって、渋滞走行時等の排気ガス温度が例えば 250℃程度の低い温度でも排気ガスの浄化をおこなうことができる。酸化物触媒としては、 CeO_2 、 FeO_2 、 Pr_2O_3 、 Pr_6O_{11} 等を用いることができる。触媒層として貴金属触媒及び酸化物触媒を組み合わせ使用することによって、燃料に含まれる硫黄成分による被毒、すなわち、触媒成分の非活性化を防止し触媒の耐久性を高めることができる。触媒の担持は、常法により行うことができ、例えば、触媒を含むスラリーに粒状セラミックス多孔体を含浸し、乾燥、焼成することによって行うことができる。

15 本発明の粒状セラミックス多孔体は、排気ガスと粒状セラミックス多孔体との接触チャンスを多くするために約 4.0 mm 乃至約 20 mm の平均粒径を有するものが用いられる。

本発明の粒状セラミックス多孔体に人工的に形成された気孔は、100 μm 乃至 1000 μm の気孔径を有していることが好ましい。20 このような気孔径を有する気孔は、粒状セラミックス多孔体の内部のみならず、表面にも露出して形成されている。これらの気孔は、前記した球状熱可塑性樹脂が焼成素材マトリックスの中で固定された基本的な骨格から形成されたものである。本発明の気孔や連通孔はセラミックス多孔体が最初から有している気孔や連通孔とは区別25 される。上記気孔径を有する気孔を多数含む本発明の粒状セラミックス多孔体は、PM が気孔内に容易に流入することができ、気孔内に流入した PM は触媒と反応する燃焼場となることができる。さらに気孔内では燃焼熱がこもり、連通孔を通じて更に PM の燃焼が促進されることになる。

本発明の粒状セラミックス多孔体が充填された浄化フィルタは排気ガス浄化装置内に1つ又は複数取り付けることができる。複数の浄化フィルタを取り付けるときは、排気ガスの流れに対して直列又は並列に取り付けることができる。

- 5 フィルタケースに充填された粒状セラミックス多孔体はそれぞれの表面同士が緊密に重なり合った充填層を形成しているので、走行中の振動、揺れ、急停止、急発進等によってこれらの多孔体同士が移動したり、離間することがない。このため、走行中の振動、揺れ等によって多孔体が磨耗したり、損傷することのない耐久性のあるフ
10 イルタを形成している。

- 粒状セラミックス多孔体同士との間には大小の多数の空間が形成され、フィルタケースの入口側から出口側にわたって繋がった多数の排気ガス流路が形成されている。排気ガスはその流路を蛇行しながらランダムに、衝突しながら、入口側から出口側に向かって流れ
15 る。従って、排気ガスは、充填された粒状セラミックス多孔体の表面と接触する面積が大きく、接触時間も長いので、PM中の煤の捕集効率は高くなる。フィルタケース内に形成される粒状セラミックス多孔体同士の空間は、粒状セラミックス多孔体の粒子径、形状及び充填密度等によって様々であるが、概ね1mm～5mm程度の隙
20 間が形成されていることが好ましい。

本発明の粒状セラミックス多孔体を充填するフィルタケースは円筒型、楕円型、扁平型、角型等の、任意の形状のものをを用いることができる。一般的には円筒形のものが好ましい。

- 第3図は本発明のフィルタケースに充填した粒状セラミックス多
25 孔体からなるフィルタのPM捕集メカニズムを示す概略図である。第3図において、排気ガス中の煤は粒状セラミックス多孔体1の表面に衝突しながら隙間を流れるうちに、表面や、内部に人工的に形成された気孔2や連通孔3に吸着、捕集される。

本発明の粒状セラミックス多孔体1は、その表面に一部が露出し

た気孔 2 を有する形状であるので、多数の窪みが形成されている。このため、フィルタ内を通過する排気ガスはその流れに強制的な乱れが生じ、粒状セラミックス多孔体 1 との接触頻度が増加し P M が捕集され易くなっている。

- 5 粒状セラミックス多孔体 1 は、セラミックス基材内部に人工的に形成された多数の気孔 2（例えば、平均 $500\mu\text{m}$ 程度）とこれらの気孔 2 を繋ぐ連通孔 3 を有している。このため、粒状セラミックス多孔体 1 は、比表面積が大きく（容積 1 リットル当たり約 60m^2 ）、通気性も大きい（空孔率 $70\sim 80\%$ ）ので、排気ガスは粒
- 10 状セラミックス多孔体 1 の内部にまで侵入することができ、粒状セラミックス多孔体の表面だけでなく、内部の気孔 2 や連通孔 3 にも P M が吸着、捕集されることができる。

- 粒状セラミックス多孔体は酸化物触媒（例えば CeO_2 ）と貴金属触媒（例えば P t）が担持されていることが好ましく、これにより排気ガス中の N O は NO_2 に酸化され、酸化力の強い NO_2 により P M を酸化除去することができる。
- 15

- フィルタケース内に粒状セラミックス多孔体を充填した浄化フィルタでは、上記 2 つの反応が同時に進行し、P M の低減を行うことができる。粒状セラミックス多孔体を充填した浄化フィルタでは、
- 20 排気ガスは粒状セラミックス多孔体間に形成された隙間（空間）を流れるので排気ガス温度が低い状態で P M が堆積するような条件下でも、粒状セラミックス多孔体自体の P M に対する捕集能力が高く維持され、排気ガスの流路が常に確保されることになる。後述する実施例で記載するように、発明者等が実験した走行中の路線バスで
- 25 は都市内走行が平均時速 20km/h では、フィルタ内の平均温度が 230°C 程度の低温で維持される。このような条件でも、一時的に排気ガス温度が 250°C を越える温度帯があることで P M の再生を行っている。

本発明の粒状セラミックス多孔体を充填した浄化フィルタは、P

Mのほかに、HC、COを低減することができる。これは触媒の酸化反応によるもので、酸化触媒として機能するものである。粒状セラミックス多孔体は、その充填量の増減によってPM中の煤分の捕集効率に影響を与える。充填量を減らすと、捕集能力は減少し、それによってPMの低減率も低下するので、適切な量の粒状セラミックス多孔体を充填することが必要である。

フィルタケース内の粒状セラミックス多孔体の充填量は、PM低減率が60%以上であること、排気ガスの背圧上昇によって起きるエンジンに対する負荷が走行中に支障が起きない範囲であること及び燃料消費率が5%以内に抑えること等の要因から決めるのが好ましい。具体的な粒状セラミックス多孔体の充填量は、充填量による捕集効率と背圧変化を実験値から求めて適当な値に決められることが好ましい。

フィルタケースに充填された粒状セラミックス多孔体の背圧値は、排気ガス浄化装置の取付時の初期値が $1.0 \sim 1.3 \text{ kg/cm}^2$ 程度になる。この値は、エンジンが全回転時の数値で、一つの排気ガス浄化装置内に2個の浄化フィルタを取り付けた2段式浄化フィルタにおいて、後段の浄化フィルタに充填した粒状セラミックス多孔体の充填量が6リットルの場合の値である。時間の経過と共に、渋滞走行の多いディーゼルエンジン搭載車の場合、粒状セラミックス多孔体の表面や内部に、常時PMが堆積するため、粒状セラミックス多孔体の空孔率の低下で排気ガス抵抗が増し、測定時の背圧値は高めとなる。これは、PMの堆積と再生を繰り返している中で、運転条件が全体として排気温度の低い場合、PMの堆積した状態が多く、またその堆積量によって背圧測定値が変化するからである。場合によっては 1.6 kg/cm^2 になることもあるがディーゼルエンジン搭載車の運転に特に問題はない。

本発明の粒状セラミックス多孔体をフィルタケースに充填する場合、粒径の大小に何ら制限はない。従って、フィルタケースの入口

側から出口側に至るまでほぼ同一の粒径を有する粒状セラミックス多孔体を充填してもよい。或いは、フィルタケースの入口付近に大きい粒径のものを充填し、中間付近に中程度の粒径のものを、出口付近に、小さい粒径のものをそれぞれ充填してもよい。フィルタケースへの排気ガスの流入により、入口付近ではPMの捕集量が多くなり、堆積したPMで排気ガス流路が閉塞状態となることがある。本発明の粒状セラミックス多孔体を用いた浄化フィルタでは、入口側がPMで閉塞しても出口側の排気ガス流路の隙間容積があることで、高速の排気ガス流によって入口に捕集されたPMが剥がれ、出口側に押し出される一種のブローオフ現象が生じているので、PMの目詰まりが比較的少ない。これは、粒状セラミックス多孔体の粒径の大きさを入口側、中間側、及び出口側の3段階にそれぞれ分けて充填した場合に生じやすいので、粒状セラミックス多孔体の粒径の大きさを複数段階に分けてフィルタ内に充填することが好ましい。

例えば、粒径が10mm付近のものと5mm付近のものとは、同一容積に占める表面積は5mm付近のものの方が10mm付近のものに倍近くとなるので、小さい粒径の粒状セラミックス多孔体の充填層ほどPMに対する吸着面積が増加しPMの捕集が容易となる。また粒径の小さいものは形成される全体の隙間容積は変わらず粒状セラミックス多孔体同士が重なり合って形成される隙間の数が増えることになる。すなわち、排気ガス流路が、入口付近は大きく、出口に向かって小さくなり流路が増える。これにより、入口付近と出口付近のPMの捕集バランスが取れ、入口付近ではPMが剥がれ出しても出口付近で再度PMを捕集することができる。

実施例

[本発明の粒状セラミックス多孔体の物性]

本発明の粒状セラミックス多孔体をフィルタケースに充填した浄化フィルタについて、各温度域におけるPM低減率及び排気ガス浄化装置内の排気ガス温度変化と走行前後の背圧測定を試験した。

試験に用いた粒状セラミックス多孔体の物性値を下記に示す。

	(1)	形状	粒状 (押し出し成形)
	(2)	嵩比重 (g / cm^3)	0.28
	(3)	粒径 (mm)	5 ~ 10
5	(4)	気孔径 (μm)	50 ~ 600 (中央値 500 μm)
	(5)	気孔率 (%)	80
	(6)	比表面積 (m^2 / g)	2.4
	(7)	細孔容積 (ml / g)	0.13
10	(8)	圧壊強度 (kg / cm^2)	5 ~ 10
	(9)	磨耗率 (wt %)	0.25
	(10)	担体材質	SiO_2 , Al_2O_3

[粒状セラミックス多孔体の成分表]

第1表

15

成 分 表	
SiO_2	88.9%
Al_2O_3	7.6%
Fe_2O_3	0.3%
K_2O	2.0%
Na_2O_2	0.8%
TiO_2	0.2%
CaO	0.1%
MgO	0.1%

[物性の試験法]

(1) 嵩比重 (g / cm^3) 及び気孔率 (%) は、J I S R 2 2

05-74により次の式により求めた。

嵩比重 (g/cm^3):

質量/外形容積 $\times 2 = \text{乾燥重量} / (\text{包水重量} - \text{包水試料の水中重量})$

5 気孔率 (%):

開口気孔容積 $\times 1 / \text{外形容積} \times 2 = \text{包水重量} - \text{乾燥重量} / (\text{包水重量} - \text{包水試料の水中重量})$

$\times 1$; 開口気孔 = 連通孔

$\times 2$; 外形容積 = 骨材部分 + 独立気孔 + 連通孔

10 (2) 粒径 (mm) は、JIS Z8801による試験方法で行った。これは、一般的に、Ror-Tapシェーカー (振う機) で振るいわけをする。Ror-Tapシェーカーは、目的とする粒径を得るため、数段の金網を重ね、振とうさせることによって金網目上に残ったものを目的物とする。

15 (3) 気孔径 (μm) は、小さい孔径のものは水銀圧入法、排水法で、大きい孔径のものは、電子顕微鏡による寸法測定により求めた。

(4) 比表面積 (m^2/g) はBET一点法により、窒素などの気体の等温吸着線から求めた。

20 (5) 細孔容積は、水銀圧入法により、小さい孔径の累積値から求めた。

(6) 圧壊強度 (kg/cm^2) はJIS R2615-85により、サンプルサイズ $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}$ に、圧縮加重をかけ、降伏点を断面積で除した値である。

[測定に用いた排気ガス浄化装置]

25 第4図は、本発明の排気ガスの浄化フィルタを取り付けた排気ガス浄化装置の断面概略図である。この実験では、本発明の粒状セラミックス多孔体からなる排気ガス浄化フィルタは、排気ガスの流路方向に沿って前段及び後段の2箇所に取り付けられた。第4図において、排気ガス浄化装置10は、本体ケーシング11、12と、こ

の本体ケーシング 11、12 内に着脱可能に取り付けられた内側ケーシング 13、14 及びフィルタケース 20、21 とに大別される。フィルタケース 20、21 内には本発明の粒状セラミックス多孔体が充填された浄化フィルタ 22、23 が取り付けられている。なお、

5 18 は排気ノズル、19 は排気出口、25 は排気入口である。

上記ディーゼル排気ガスの浄化装置 10 において、本体ケーシング 11 の外径：約 300 mm、本体ケーシング 12 の外径：約 240 mm、本体ケーシング 11 の長さ：約 300 mm、本体ケーシング 12 の長さ：約 470 mm、内側ケーシング 13 の外径：約 220 mm、内側ケーシング 14 の外径：約 220 mm、内側ケーシング 13 の長さ：約 265 mm、内側ケーシング 14 の長さ：約 465 mm、フィルタケース 20 の外径：約 160 mm、フィルタケース 21 の外径：約 160 mm、フィルタケース 20 の長さ：約 210 mm、フィルタケース 21 の長さ：約 390 mm、排気口ノズルの径：約 100 mm、排気出入口の径 19、25：約 100 mm：において、セラミックス多孔体として、上記物性を有するナガオ

10 (株) 社製の「ナガオポーセル SG1」(製品名) に触媒として CeO_2 及び Pt を用い、本発明の粒状セラミックス多孔体 1 リットル(約 300 g) 当たり、 CeO_2 15 g、Pt 2 g をそれぞれ担持したもの

15 のものを、前段の浄化フィルタ 22 に約 2.5 リットル、後段の浄化フィルタ 23 に約 6 リットルをそれぞれ充填した。

20

このディーゼル排気ガス浄化装置を路線バスに搭載して、試験を行った。なお試験に用いた路線バスの仕様、試験項目及び測定方法を下記に示す。

25 [試験車の仕様]

- | | |
|-------|--------------|
| ・車種 | 路線バス |
| ・形式 | 三菱 U-MP 218K |
| ・総排気量 | 11, 149 cc |

[試験項目]

(a) 渋滞地区の走行による装置内の排気ガス温度変化と走行前後の背圧測定を行った。

(b) 各温度域におけるPM低減率を測定するために一定速度の走行を行い、その時の装置内の排気ガス温度変化と背圧変化及び装置

5 出入口のPM量を一定時間サンプル採取し、PMの重量を測定した。

なお、測定に用いた器具及び測定箇所を第5図に示す。

[測定方法]

(1) 温度測定

温度の測定位置は下記の3箇所である。

10 (a) 装置入口排気パイプ内中心位置 (第5図における T_1 点)

(b) 前段フィルタ中心位置 (第5図における T_2 点)

(c) 後段フィルタ中心位置 (第5図における T_3 点)

排気ガス温度測定装置

(a) 温度センサー 熱電対 Yamari Thermic

15 Type K JIS2 D=1.6mm 316L 200

(b) 温度記録計 (株) チノーハイブリット記録計 (打点式)

AH560-NNN レンジ No. 21 0~1000℃

(2) PM測定

20 (a) 装置入口の排気パイプ内と装置出口に6ミリ銅パイプを取り付けて、その位置を流れるPMを測定した。(第5図における C_1 点及び C_2 点)

(b) 一定時間内に走行中のバスの排気ガスを真空ポンプで吸引サンプリングし、PMを濾し取った濾紙の重量増加より排気ガス中のPM濃度を測定した。

25 (3) 背圧測定

走行中の排気抵抗を測定するために圧力計を装置入口に取り付けて排気ガスの背圧を測定した。

[市内走行における測定結果]

(a) PM低減率

第 2 表

	装置装着前	装置装着後
CO (g/Km)	2 . 9 9	0 . 4 4
HC (g/Km)	1 . 6 6	0 . 1 2
NO ₂ (g/Km)	8 . 2 2	8 . 6 3
CO ₂ (g/Km)	7 5 8	8 3 9
燃料消費率(Km/L)	3 . 3 9	3 . 1 0
粒子状物質(g/Km)	1 . 0 6	0 . 2 1

5 第 2 表は、東京都環境科学研究所で試験した試験結果である。

第 2 表の実走行パターンは東京都内走行を想定した走行モードで、平均時速 1 8 k m / h での排気ガス試験結果である。上記試験結果から判るように試験車から排出される P M (粒子状物質) は、1 k m 当たり 1 . 0 6 g であったが、本発明の粒状セラミックス多孔体を充填した浄化フィルタを装着したものでは、1 k m 当たり 0 . 2 1 g であり、低減率は、8 0 . 2 % であった。これらの結果から、都市内走行等の渋滞時での排気ガス温度が低い場合でも、P M を効率よく捕集し、堆積によるフィルタの目詰まりがなく、走行することができるとわかる。さらに P M を除去するためのバーナやヒータを使用することのないディーゼルエンジンから排出される排気ガスの浄化フィルタを提供することができる。

(b) また、都市内走行による温度変化を第 6 図及び第 7 図に示す。この都市内走行も、東京都実走行パターン試験の速度分布に合わせるため、渋滞地区を走行した。

20 (c) 都市内走行時における温度状態

走行から 3 0 分頃 (P₁) までは、スタート直後に加え信号待ち時間が多く、フィルタ内の温度も 2 0 0 °C ~ 2 5 0 °C を推移した。3 0 分を超えた頃、車速が一時的に上昇した時点 (P₂) でフィルタ内温度は 2 8 0 °C になり、その後渋滞に入り (P₃) 装置入口温度

が 170℃ 辺りになる回数が増えたが、フィルタ内温度は 250℃ を推移した。すなわち、都市内走行の渋滞時でもフィルタ内で触媒効果により PM の再生ができることがわかる。

また、各測定点における平均温度は次の通りである。

5 (d) 平均温度

装置入口平均温度 220℃

前段フィルタ平均温度 232℃

後段フィルタ平均温度 230℃

10 これらの結果から、渋滞時には、本発明の浄化フィルタ内の平均温度が、装置入口平均温度より高く維持されていて、PM の堆積が先行して行われるが、フィルタ内の温度が一時的に 250℃ を越えると、フィルタ内に堆積した PM は触媒により燃焼しこのためフィルタの再生が行われ、PM が堆積することはない。

(e) フィルタ再生の確認

15 本発明の浄化フィルタが再生されることを確認するために、4000km 走行したフィルタから本発明の粒状セラミックス多孔体を一部取り出して付着した PM を NO₂ の存在下で燃焼試験を行った。結果を第 8 図に示す。第 8 図から、フィルタに付着した PM 量は、250℃ では、1/3 に減少しており、PM の燃焼によるフィルタ
20 の再生が行われることがわかる。さらに 300℃ 以上では、本発明の粒状セラミックス多孔体に付着した PM がほとんどなく、本発明の粒状セラミックス多孔体の再生が確実に行われていることがわかる。

(2) 高速走行時における測定結果

25 本発明の浄化フィルタを取り付けた浄化装置を装着した上記実装試験車の 60km/h、70km/h 及び 80km/h の一定速度で走行したときの PM 低減結果を第 3 表に示す。

第 3 表

状況	速度 (km/hr)	回転数 (rpm)	温度 (C)	S-Point	流量 (L/min)	S-Time (min)	S-Vol. (m3)	背圧 kg/ cm ²	サンプ重量 (g)	PM重量 (g)	除去率 (%)
EG-Start	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
↑	60	1,250	300	IN	20	15	0.30	0.5	0.1795	0.0068	-
↑	↑	↑	↑	OUT	20	15	0.30	0.5	0.1752	0.0024	64.7
↑	70	1,480	350	IN	20	15	0.30	0.7	0.1803	0.0096	-
↑	↑	↑	↑	OUT	20	15	0.30	0.7	0.1771	0.0033	65.6
↑	80	1,650	400	IN	20	15	0.30	0.9	0.1845	0.0125	-
↑	↑	↑	↑	OUT	20	15	0.30	0.9	0.1768	0.0048	61.6
EG-Stop	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EG-Start	-	-	-	市内走行 温度測定							
EG-Stop	-	-	-								

第 3 表の結果から、高速走行時、60 km/h、70 km/h 及び 80 km/h における PM 除去率は、それぞれ 64.7%、65.6% 及び 61.6% と高いことがわかる。これらの値から、本発明の浄化フィルタを装着した浄化装置では、フィルタの再生が行われていることが判る。また、上記各速度での走行中における背圧変化がほとんどなく安定した運転が行われることが判る。

また、PM測定時間を15分間行い、その時の温度変化グラフを第9図～第11図に示す。第9図は60 km/h、第10図は70 km/h及び第11図は80 km/hの車速での装置入口温度、前段浄化フィルタ温度及び後段浄化フィルタ温度の各位置（第5図参照）の温度変化を表している。上記第9図～第11図の温度変化から一定速度における平均温度は次の通りであった。

(a) 60 km/h 走行時の平均温度

	装置入口	287℃
	前段フィルタ	288℃
10	後段フィルタ	284℃

(b) 70 km/h 走行時の平均温度

	装置入口	362℃
	前段フィルタ	350℃
	後段フィルタ	354℃

15 (c) 80 km/h 走行時の平均温度

	装置入口	396℃
	前段フィルタ	391℃
	後段フィルタ	384℃

(d) PM低減結果

20 いずれの車速においても60%を越えた辺りの低減率であった。

(e) 背圧測定結果

走行前の背圧は1 kg/cm²（エンジン回転数2000 rpm）であった。各車速における背圧はほぼ一定値であった。

25 これらの結果から高速走行時におけるエンジンの高速回転（高負荷）時でも、PMの低減率が60%以上を維持しており、フィルタ内に捕集されたPMのブローオフ現象が起こり難く、かつフィルタの再生が行われていることがわかる。各速度での走行時での背圧も常に安定しており、フィルタ内のPMによる堆積がなくフィルタの再生が行われていることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の排気ガスの浄化フィルタによれば、

- 5 (1)都市内走行時等の排気ガス温度が低い場合でも、PMを効率よく捕集し、堆積によるフィルタの目詰まりがなく、さらにPMを除去するためのバーナやヒータを使用することのないディーゼルエンジンから排出される排気ガスの浄化フィルタを提供することができる。
- (2)また、目詰まりによる排気ガス温度の上昇もなく、PMの堆積による異常燃焼やフィルタの溶損が起こりにくい排気ガスの浄化フ
10 イルタを提供することができる。
- (3)さらに、高速走行時におけるエンジンの高速回転（高負荷）時でも、フィルタ内に捕集されたPMのブローオフ現象が起こり難く、かつフィルタの再生が行われる排気ガスの浄化フィルタを提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. ディーゼルエンジンから排出されるディーゼル排気ガスの浄化
フィルタであって、当該フィルタはフィルタケース内に三次元網目
構造を有する粒状セラミックス多孔体が充填されたものからなるこ
5 とを特徴とするディーゼル排気ガスの浄化フィルタ。
2. 前記粒状セラミックス多孔体は、その内部に人工的に形成され
た気孔及び連通孔を有し、かつ、その表面に前記気孔の一部が露出
した形状のものであることを特徴とする請求項 1 記載のディーゼル
排気ガスの浄化フィルタ。
- 10 3. 前記粒状セラミックス多孔体は、 $100\mu\text{m}$ 乃至 $1000\mu\text{m}$
の気孔径を有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のデ
ィーゼル排気ガスの浄化フィルタ。
4. 前記粒状セラミックス多孔体の気孔は、セラミックス原料に球
状熱可塑性樹脂を混合し、該球状熱可塑性樹脂で構成物の体積部分
15 を占有させ、人工的に形成されたものであることを特徴とする請求
項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のディーゼル排気ガスの浄化フ
ィルタ。
5. 前記粒状セラミックス多孔体は、 4.0mm 乃至 20mm の平
均粒径を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか
20 に記載のディーゼル排気ガスの浄化フィルタ。
6. 前記粒状セラミックス多孔体は、シリカを主成分として含有し
たものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに
記載のディーゼル排気ガスの浄化フィルタ。
7. 前記粒状セラミックス多孔体は、少なくとも貴金属触媒を含む
25 触媒が担持されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項
6 のいずれかに記載のディーゼル排気ガスの浄化フィルタ。
8. 前記粒状セラミックス多孔体は、少なくとも貴金属触媒及び酸
化物触媒を含む触媒が担持されたものであることを特徴とする請求
項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のディーゼル排気ガスの浄化フ

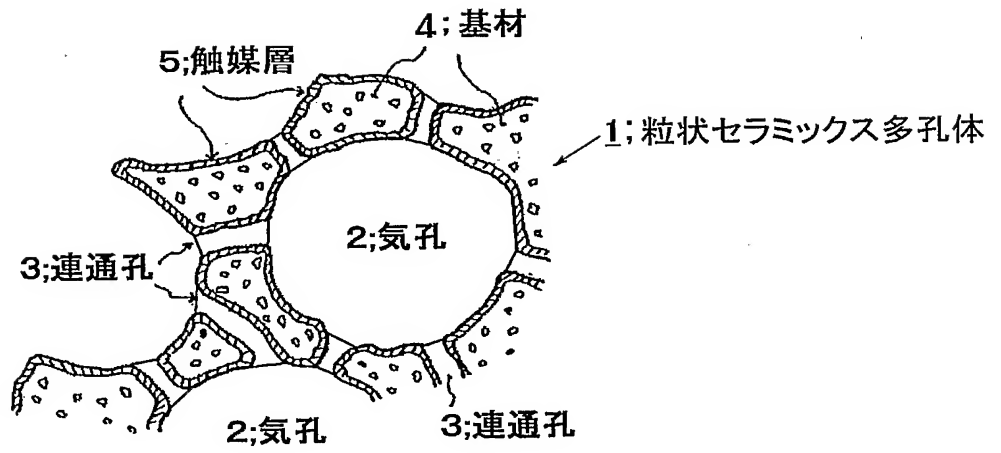
フィルタ。

9. 前記貴金属触媒は、白金 (P t)、パラジウム (P d)、ロジウム (R h) 及びイリジウム (I r) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 記載のディーゼル排気ガ

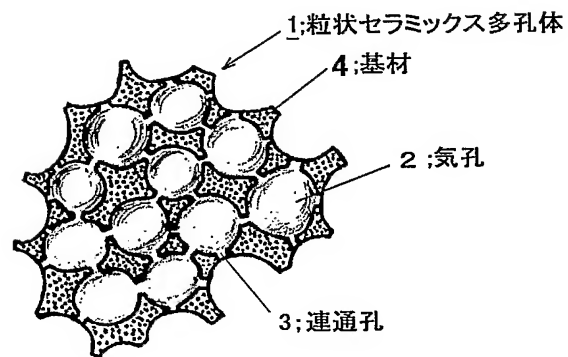
5 スの浄化フィルタ

10. 前記酸化物触媒は、酸化セリウム、酸化プラセオジウム及び酸化サマリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 8 記載のディーゼル排気ガスの浄化フィルタ。

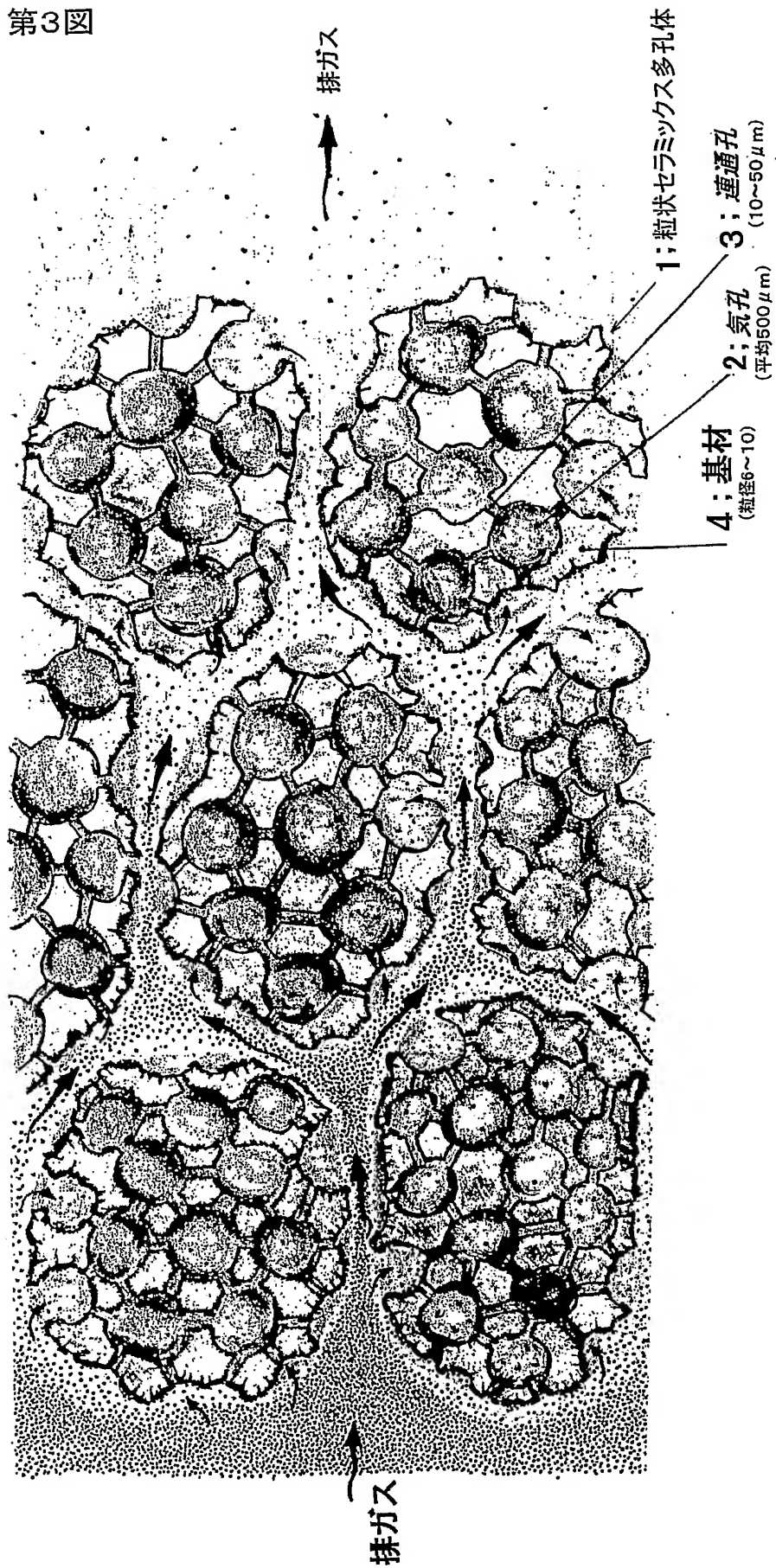
第1図



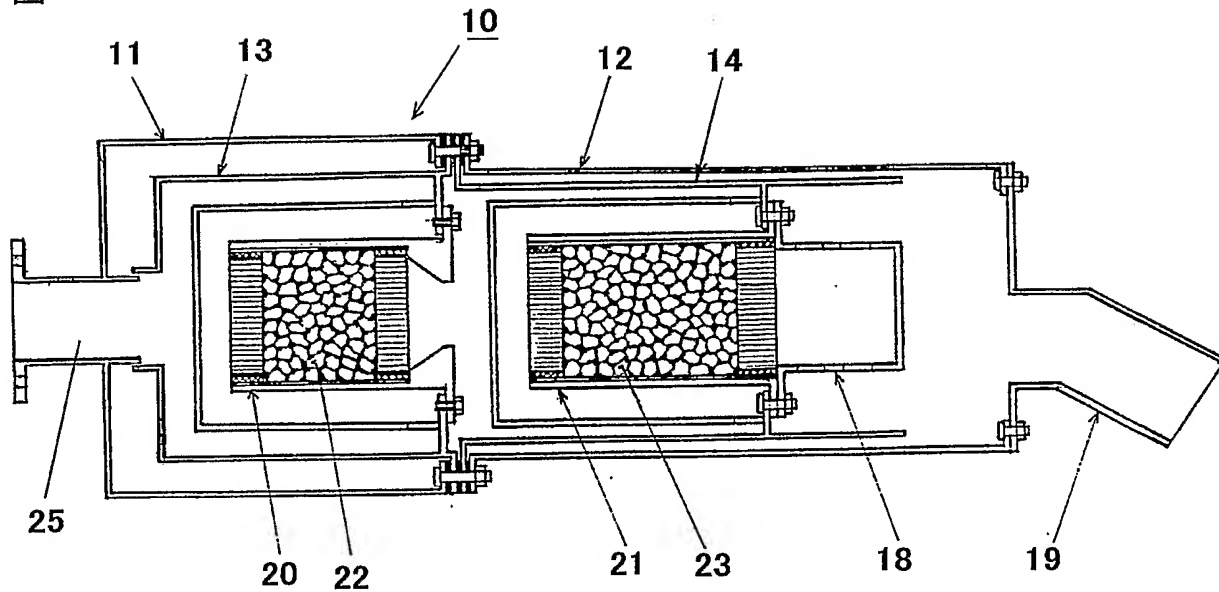
第2図



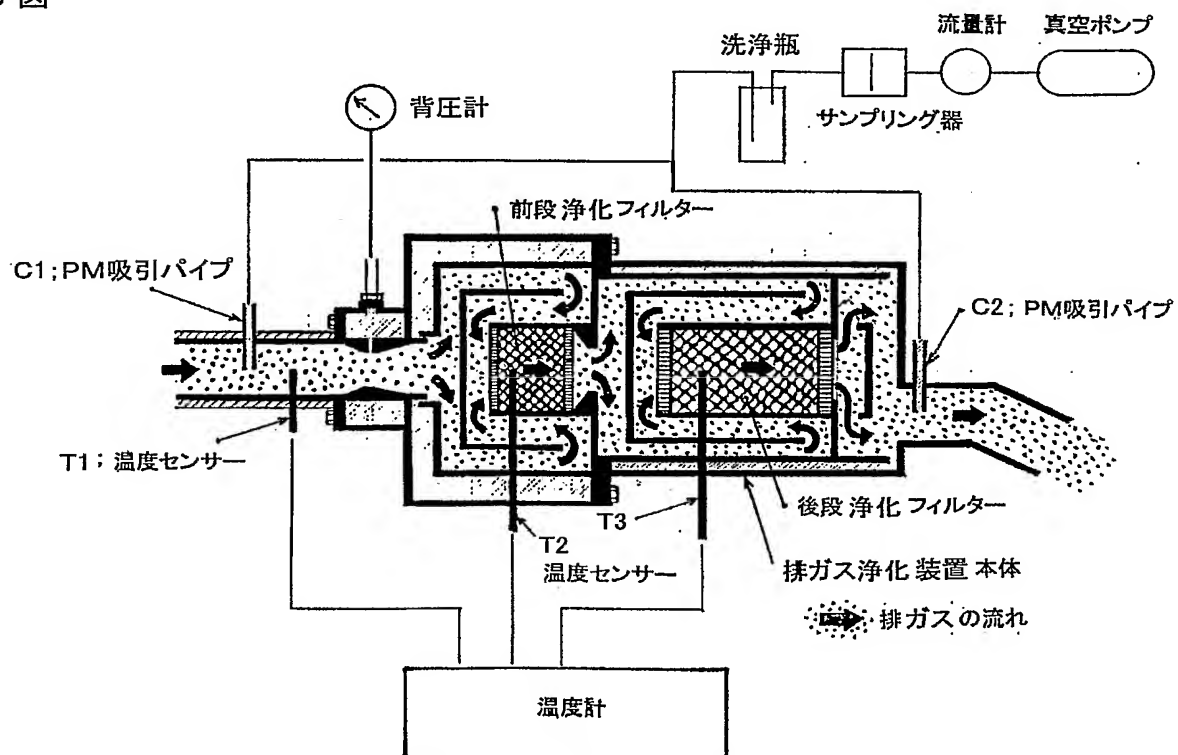
第3図



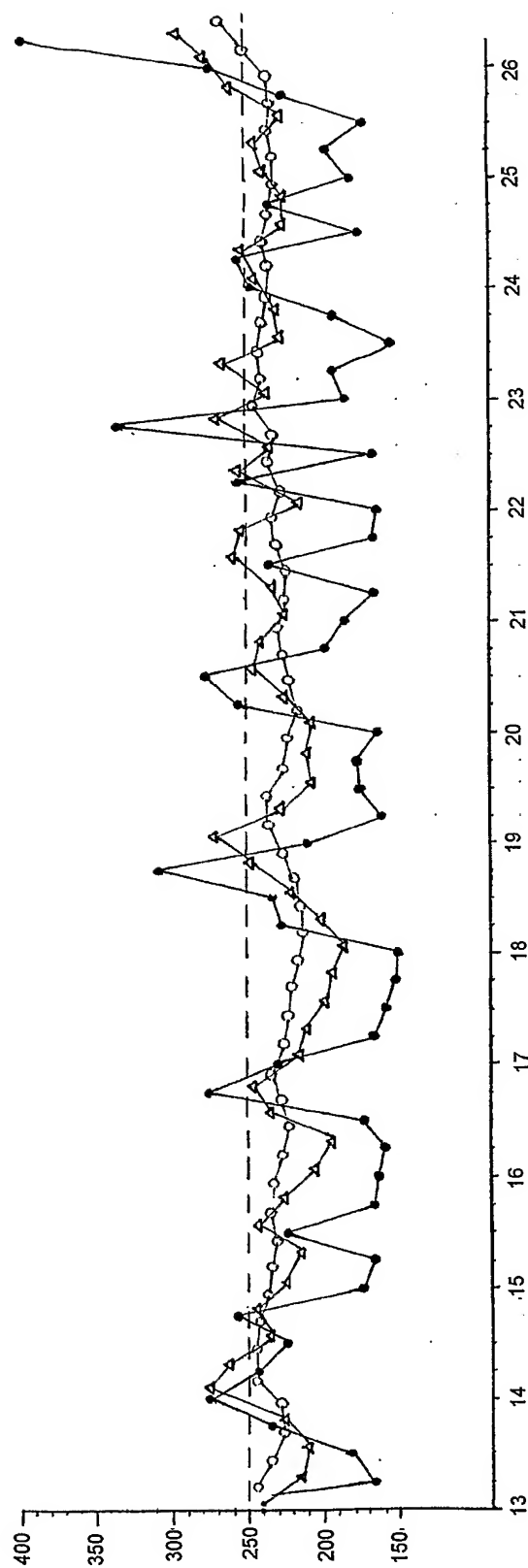
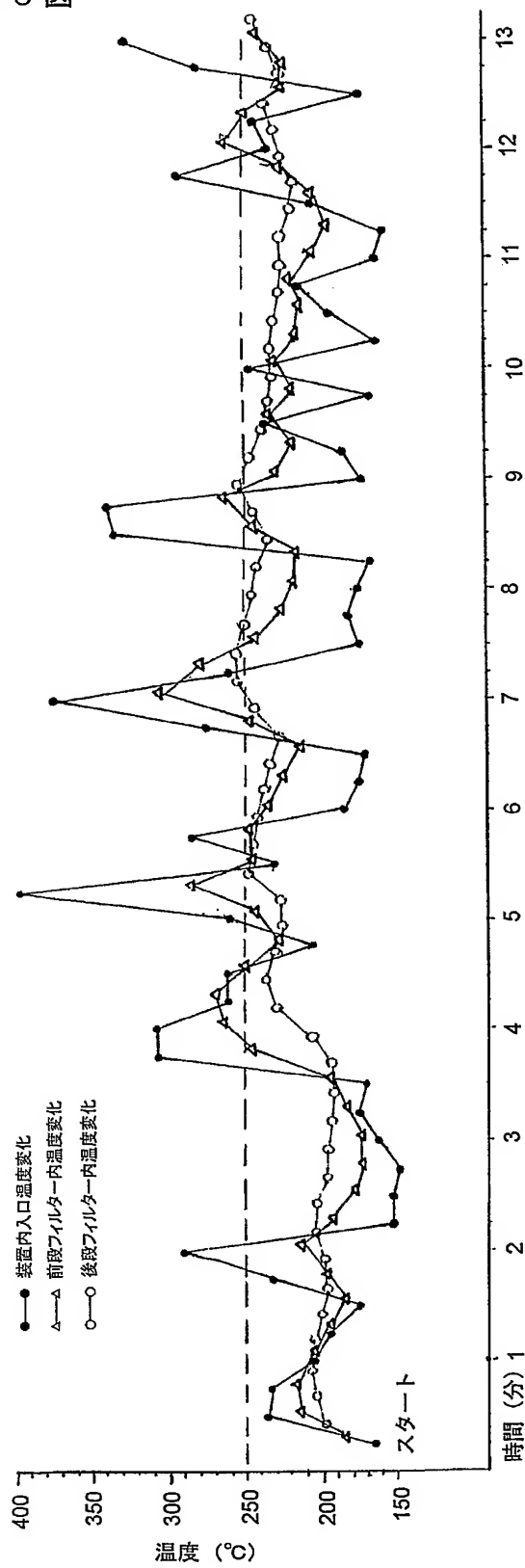
第 4 図



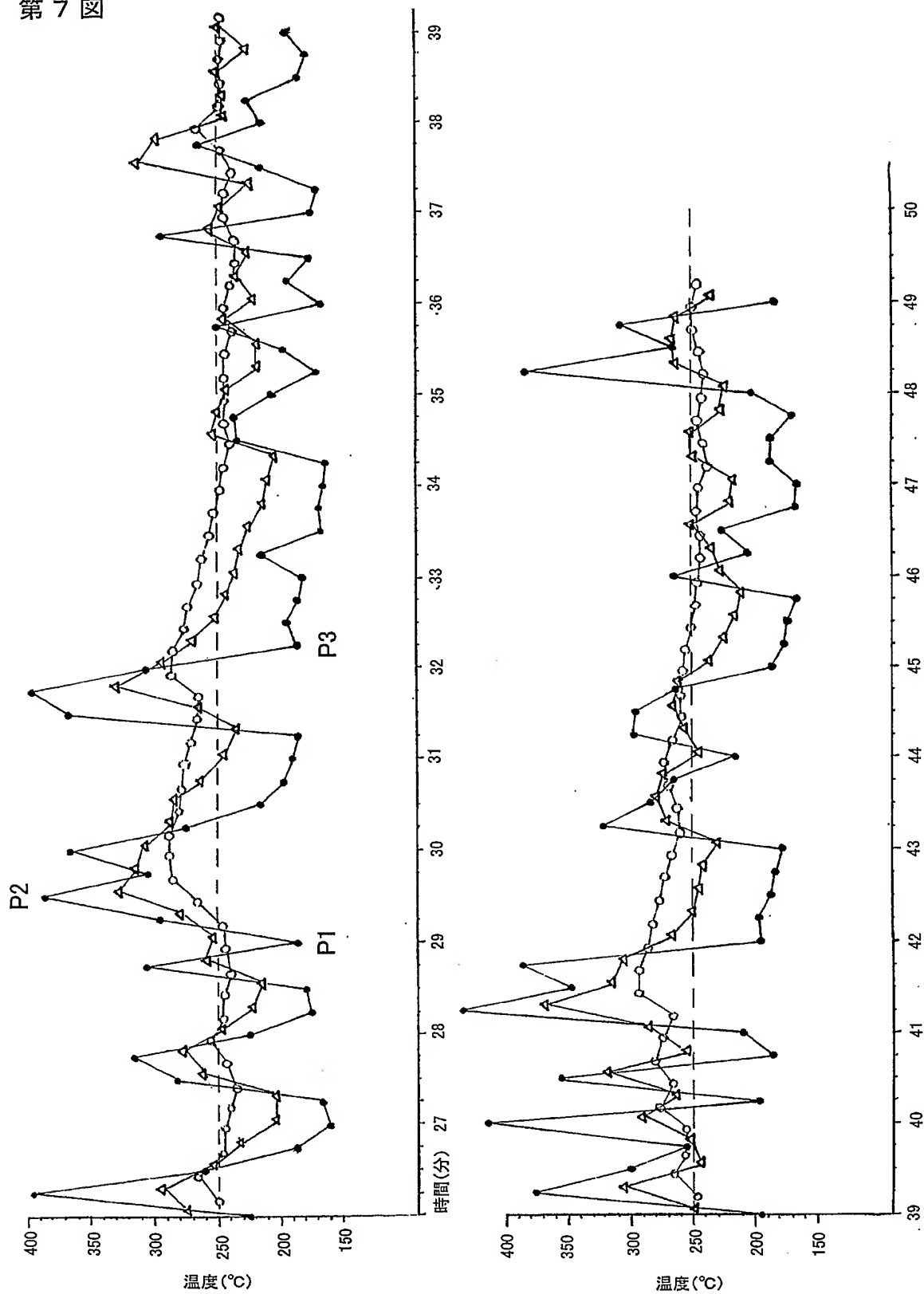
第 5 図



第 6 図

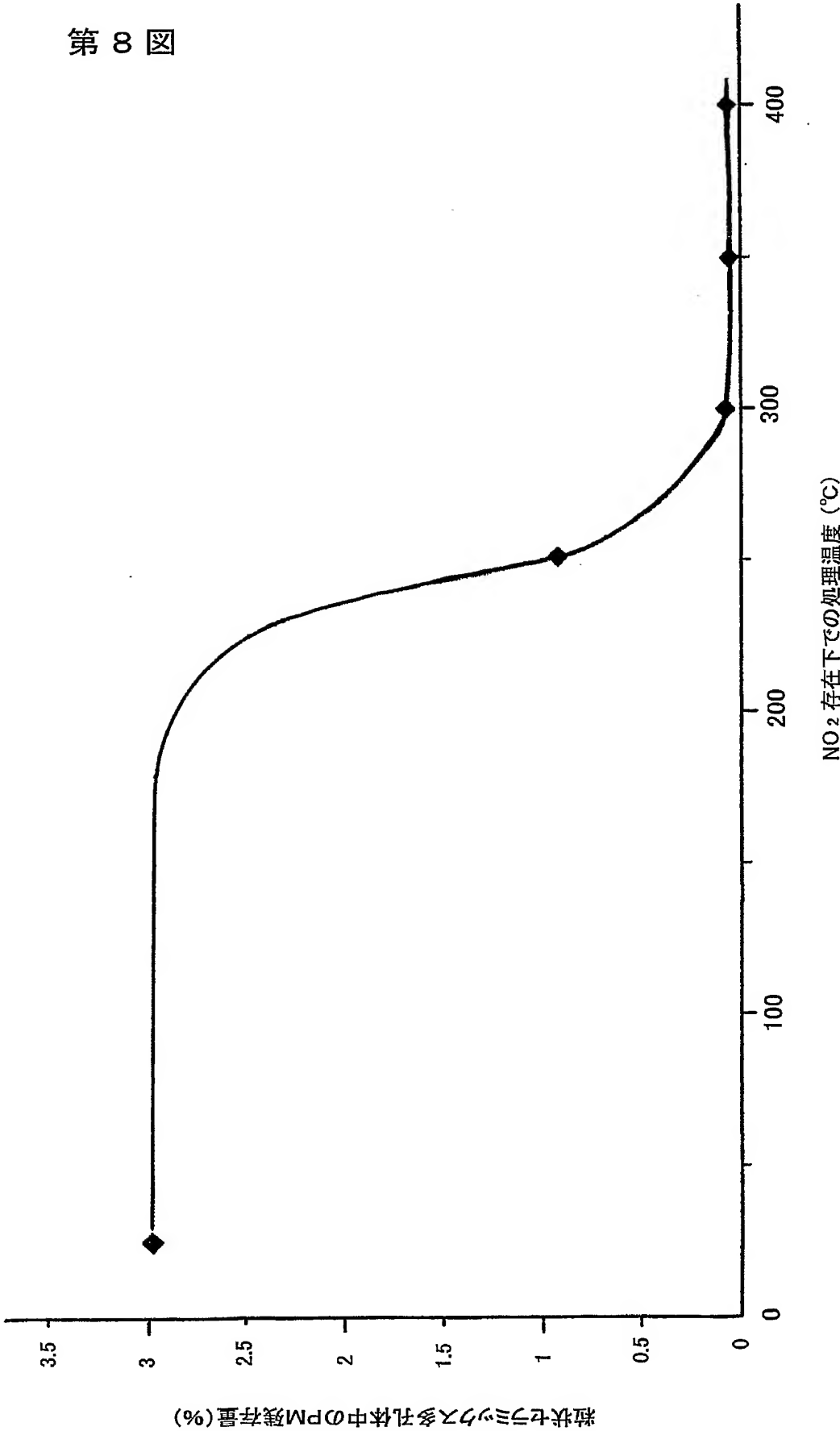


第 7 図

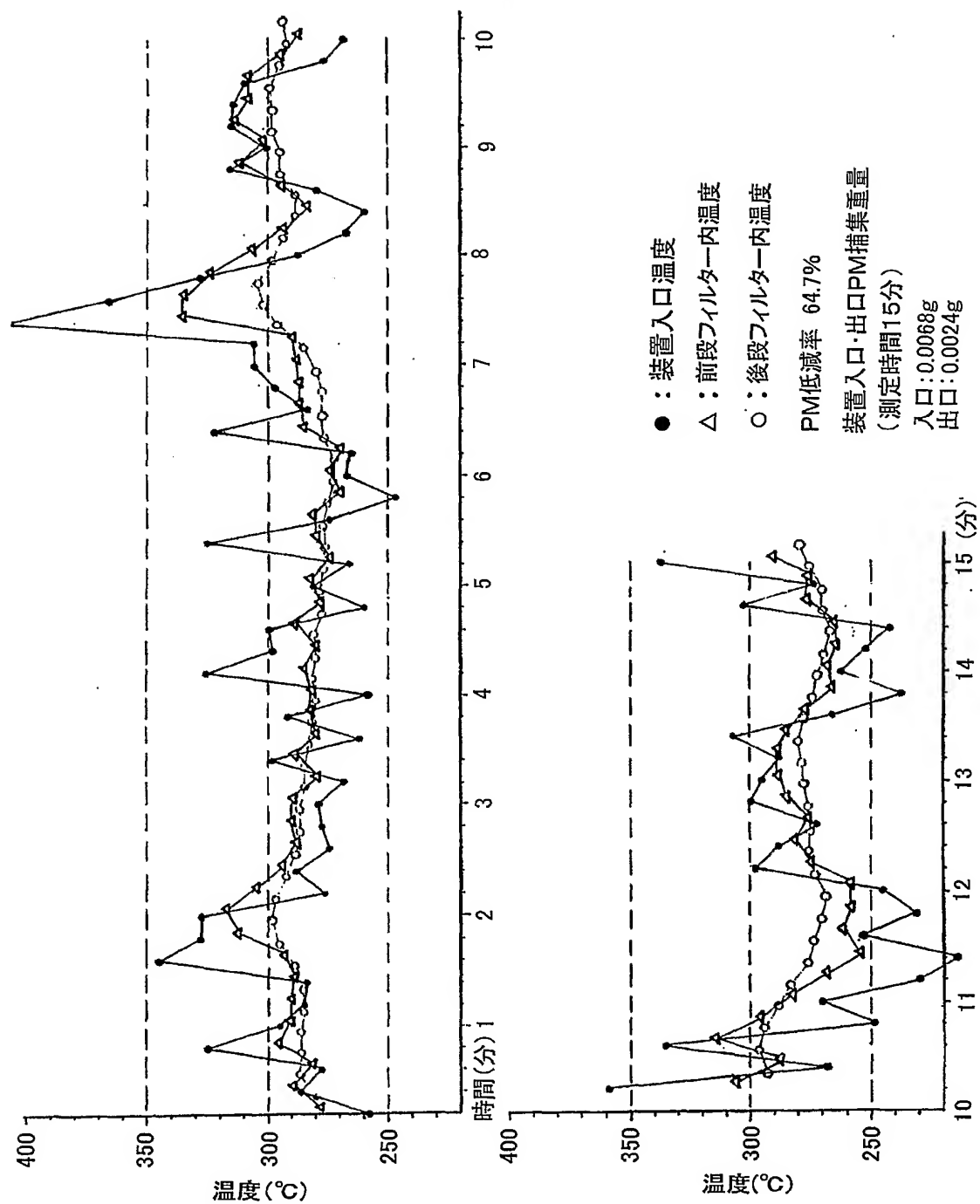


第 8 図

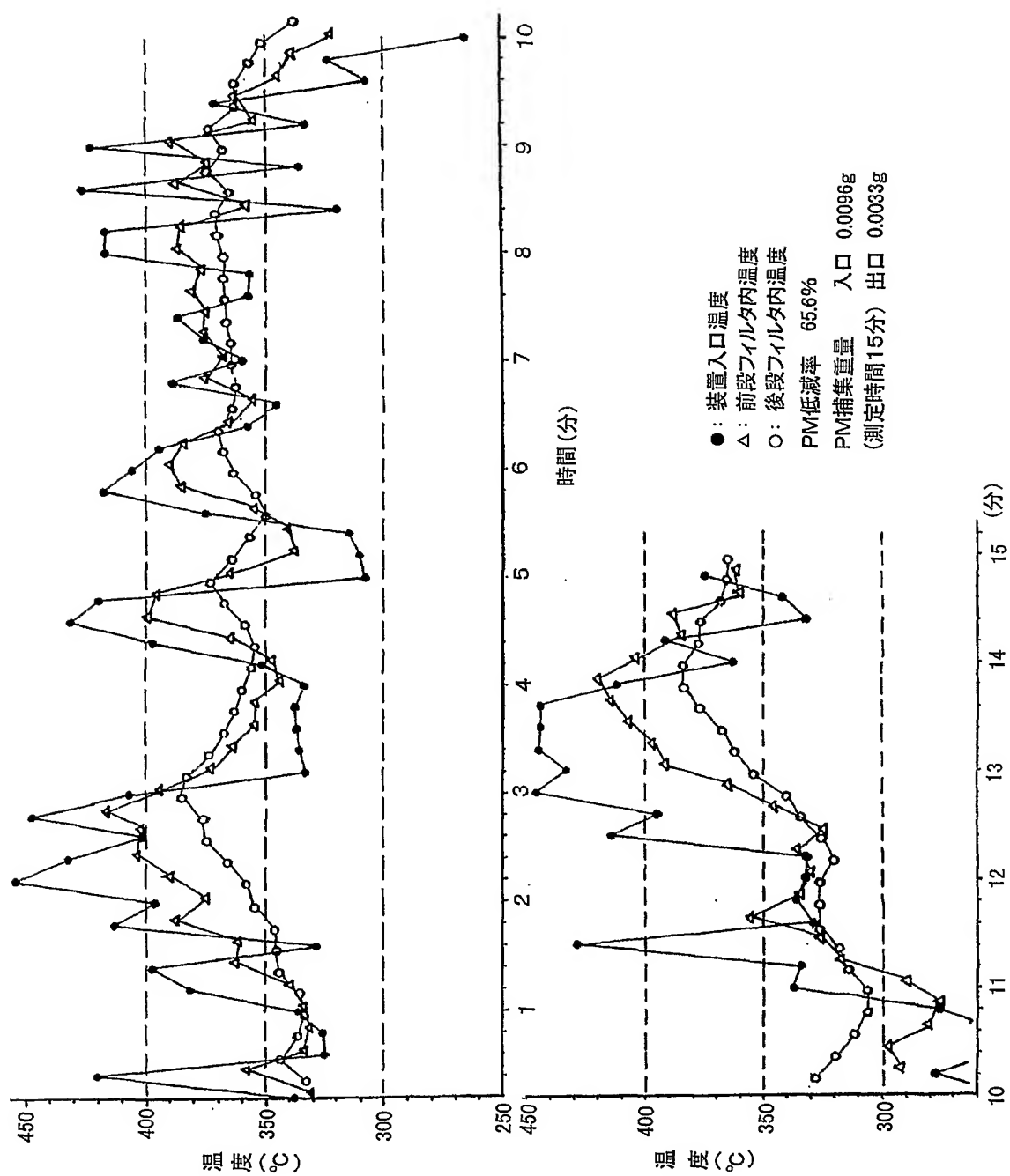
NO₂存在下での処理温度による PM 残存量の変化



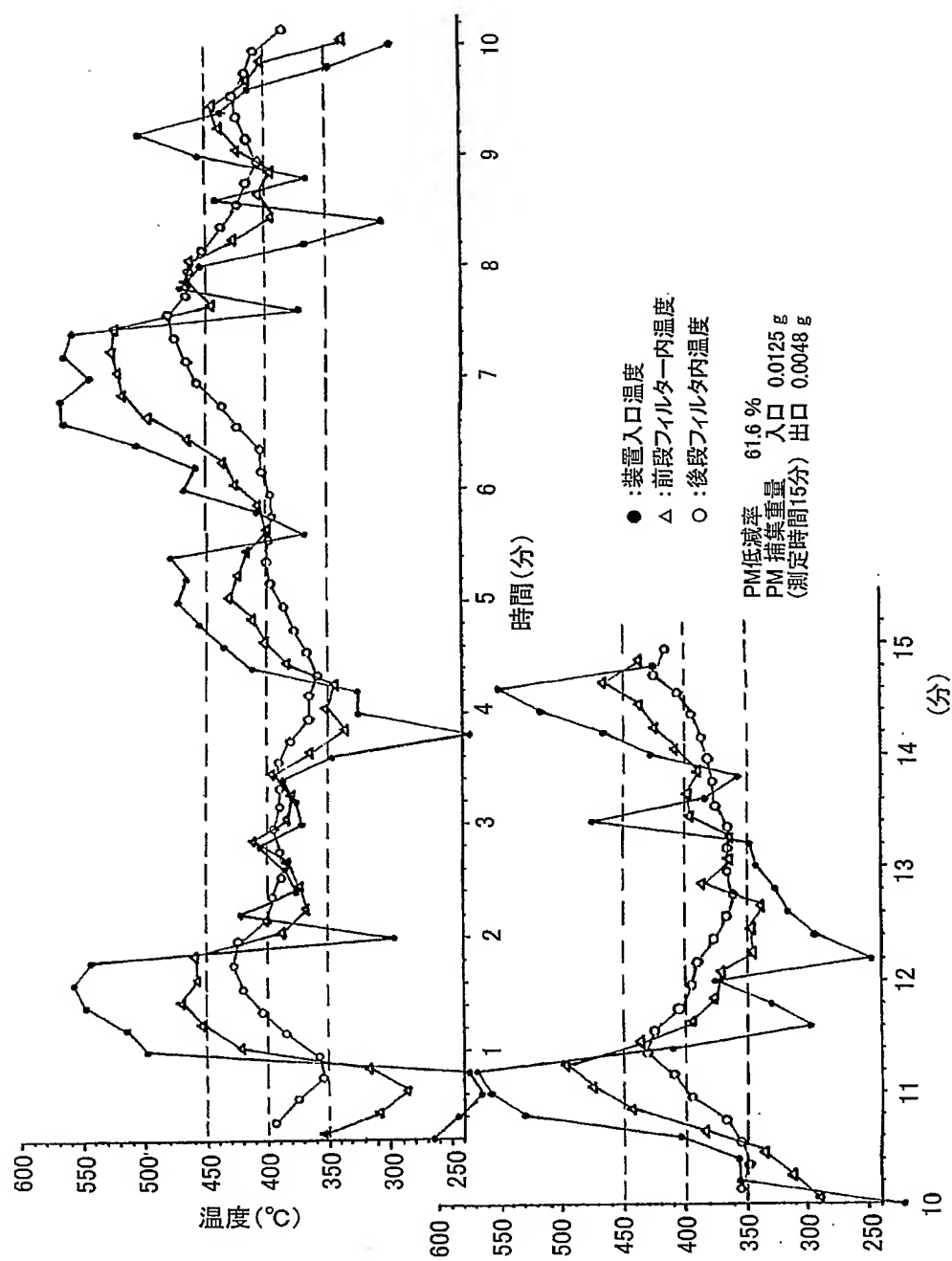
第 9 図



第 10 図



第 11 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F01N3/02, B01D46/00, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-47916 A (Kabushiki Kaisha Yamakei), 15 February, 2002 (15.02.02), Par. No. [0016] (Family: none)	1-10
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 83698/1990 (Laid-open No. 42212/1992) (Nissan Diesel Motor Co., Ltd.), 09 April, 1992 (09.04.92), Fig. 1 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 May, 2003 (23.05.03)Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PCT/JP03/01660

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ F01N 3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/02, B01D 46/00, B01D 39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-47916 A (株式会社山恵), 2002. 02. 15, 段落0016 (ファミリーなし)	1-10
Y	日本国実用新案登録出願2-83698号 (日本国実用新案登録出願公開4-42212号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日産ディーゼル工業株式会社), 1992. 04. 09, 第1図 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志



3T

9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 884457 A (Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho) , 1998. 12. 16, 全文, 図3 & JP 11-81983 A	1-10
A	JP 58-139718 A (トヨタ自動車株式会社) , 1983. 08. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-10